PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 63/66, 63/668, C11D 3/37

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/21880

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 1995 (17.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00300

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Januar 1995 (28.01.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 03 866.6 8. Februar 1994 (08.02.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: AMPHIPHILIC POLYESTERS, PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE IN WASHING AGENTS

(54) Bezeichnung: AMPHIPHILE POLYESTER, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG IN WASCHMITTELN

(57) Abstract

Amphiphilic polyesters having (a) ester units of polyalkylene glycols with a molar mass of 500 to 7,500 and aliphatic bicarboxylic acids and/or monohydroxy monocarboxylic acids and (b) ester units obtained from aromatic bicarboxylic acids and polyvalent alcohols and with molar masses of 1,500 to 25,000; process for producing the amphiphilic polyesters by polycondensation, in which first of all (a) aliphatic polyesters of polyalkylene glycols with a molar mass of 500 to 7,500 are produced with aliphatic bicarboxylic acids and/or monohydroxy monocarboxylic acids and then, in the aliphatic polyesters thus obtained, (b) aromatic polyesters are produced from aromatic bicarboxylic acids and polyvalent alcohols; the polycondensation sequence is reversed or oligomeric aromatic polyesters (b) are condensed with oligomeric aliphatic polyesters (a); and the use of the amphiphilic polyesters as additives in washing agents, other washing agent additives and washing after treatment agents.

(57) Zusammenfassung

Amphiphile Polyester, die (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten und Molmassen von 1 500 bis 25 000 haben, Verfahren zur Herstellung der amphiphilen Polyester durch Polykondensation, wobei man zunächst (a) aliphatische Polyester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 mit aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und anschließend in dem so erhaltenen aliphatischen Polyester (b) aromatische Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen herstellt, die Reihenfolge der Polykondensation umkehrt oder oligomere aromatische Polyester (b) mit oligomeren aliphatischen Polyestern (a) kondensiert und Verwendung der amphiphilen Polyester als Zusatz zu Waschmitteln, anderen Waschmitteladditiven und Wäschenachbehandlungsmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Amphiphile Polyester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Waschmitteln

Beschreibung

Die Erfindung betrifft amphiphile Polyester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln.

Aus der US-A-3 557 039 sind stabile wäßrige Dispersionen von Polymerisaten bekannt, die durch Kondensation von Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol und Polyethylenglykol eines durchschnittlichen Molekulargewichts von 1000 bis 4000 herstellbar sind. Das molare Verhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyethylenglykolterephthalat-Einheiten beträgt 2:1 bis 6:1. Die Dispersionen werden zur Behandlung der Oberflächen von Polyesterartikeln verwendet.

Aus der GB-A1 154 730 ist bekannt, daß beim Waschen von Textilgut die Wiederablagerung von Schmutz auf dem Textilgut dadurch verringert werden kann, daß man zur Waschflotte, die ein Detergens enthält, Polykondensate zusetzt, die entweder sich wiederholende Ester- oder Amideinheiten enthalten. Bei diesen Zusätzen handelt es sich beispielsweise um Kondensationsprodukte, die aus der obengenannten US-PS 3 557 039 bekannt sind und die durch Kondensation von Dimethylterephthalat, Ethylenglykol und Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von 1500 erhältlich sind.

Aus den EP-Anmeldungen 185 427, 241 984, 241 985 und 272 033 sind Polyesterkondensate von mehrwertigen aromatischen Carbonsäuren mit zweiwertigen Alkoholen und einseitig C_1-C_4-verschlossenen Polyethern bekannt, die die Schmutzablösung von Polyestergeweben fördern. Diese Polyester besitzen hydrophile Endgruppen, die in den genannten Anmeldungen als Voraussetzung für die schmutzablösenden Eigenschaften der Polyester genannt werden.

Amphiphile Polyester aus aliphatischen mehrbasischen Carbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren mit Polyethylenglykol werden beispielsweise in Polymer Bulletin, Band 17, 499 - 506 (1987) beschrieben.

Aus der US-A-5 142 020 sind amphiphile Polyester bekannt, die erhältlich sind durch Kondensation von

(a) Carbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, deren Estern, Anhydriden oder Mischungen,

(b) mindestens zweiwertigen Alkoholen und/oder Additionsprodukten von 1 bis 5 mol mindestens eines Alkylenoxids mit 2 oder 3 C-Atomen an 1 mol eines mindestens zweiwertigen Alkohols oder Mischungen und

(c) wasserlöslichen Anlagerungsprodukten von 5 bis 80 mol mindestens eines Alkylenoxids an 1 mol C_8- bis C_{24}-Alkohole, C_8- bis C_{18}-Alkylphenole oder C_8- bis C_{24}-Alkylamine

im Molverhältnis (a):(b):(c) von 100:(25 bis 2500):(5 bis 110) bei Temperaturen von mindestens 120°C bis zu Molekulargewichten (Gewichtsmittel) von 2000 bis 50000. Die Polyester werden als vergrauungsinhibierender und schmutzablösungsfördernder Zusatz zu pulverförmigen und flüssigen Waschmitteln verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe und Waschmitteladditive zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit amphiphilen Polyestern, die

(a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und

(b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen

enthalten und Molmassen von 1 500 bis 25 000 haben.

Die amphiphilen Polyester werden dadurch erhalten, daß man zunächst durch Polykondensation

(a) aliphatische Polyester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 mit aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und anschließend in dem so erhaltenen aliphatischen Polyester

(b) aromatische Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen

herstellt, die Reihenfolge der Polykondensation umkehrt oder oligomere aromatische Polyester (b) mit oligomeren aliphatischen Polyestern (a) kondensiert.

Die oben beschriebenen amphiphilen Polyester werden als Zusatz zu Waschmitteln, anderen Waschmitteladditiven und Wäschenachbehandlungsmitteln verwendet.

Die amphiphilen Polyester mit Ester-Einheiten aus (a) Polyalkylenglykolen und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren (im folgenden "aliphatischer Block" genannt) und (b) aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen (im folgenden "aromatischer Block" genannt) haben in Waschflotten schmutzablösungsfördernde Eigenschaften und besitzen eine sehr gute biologische Abbaubarkeit.

Die aliphatischen Blöcke (a) werden durch Polykondensation von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 mit aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Polykondensation wird beispielsweise bei Temperaturen von mindestens 120, vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 150 bis 260°C in Gegenwart üblicher Polykondensations- oder Umesterungskatalysatoren durchgeführt. In der Regel kondensiert man die Reaktionsteilnehmer in einer Inertgasatmosphäre, wobei man gegebenenfalls noch in Gegenwart weiterer Zusätze, wie Antioxydantien, arbeiten kann. Solche Verfahren sind z.B. aus der eingangs genannten US-A-3 557 039 bekannt.

Als Katalysatoren eignen sich sämtliche in der Literatur dafür beschriebenen Verbindungen. Verwendet man bei der Kondensation die freien Polycarbonsäuren oder die Anhydride, so ist p-Toluolsulfonsäure der bevorzugte Katalysator. Wenn man Dicarbonsäuredialkylester oder Polycarbonsäureester einsetzt, so verwendet man die üblichen Umesterungskatalysatoren, wie beispielsweise Zinkacetat, Mischungen aus Calciumacetat und Antimonoxid oder Tetraalkoxytitanate, wie Titantetraisobutanolat oder Titantetraisopropanolat. Andere, vorzugsweise eingesetzte Katalysatoren sind beispielsweise Carbonate, Acetate und/oder C_1-C_4-Alkoxylate von Lithium, Natrium, Magnesium, Kobalt, Mangan, Vanadin, Titan und Zinn sowie Zinnoxide. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von 20 bis 5 000, vorzugsweise 50 bis 2 000 ppm, bezogen auf die bei der Kondensation eingesetzten Komponenten, verwendet.

Die Kondensation kann in Gegenwart von Antioxidantien durchgeführt werden, z.B. von substituierten Phenolen, wie beispielsweise 2,5-Ditertiärbutylphenol, 2-Methylcyclohexyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Ditertiärbutyl-4-methylphenol, Pyrogallol, phosphoriger Säure oder anderer üblicherweise hierfür verwendeten Antioxidantien. Diese Verbindungen verhindern Verfärbungen der Polyester durch Oxidation während der Kondensation.

Zur Herstellung der aliphatischen Blöcke (a) geeignete Polyalkylenglykole haben Molmassen (Zahlenmittel) von 500 bis 7 500, vorzugsweise 1 000 bis 4 500. Die Polyalkylenglykole sind wasserlöslich. Sie leiten sich vorzugsweise von Ethylenoxid, Propylenoxid, n-Butylenoxid oder Isobutylenoxid ab und werden z.B. durch Addition der Alkylenoxide an zweiwertige Alkohole hergestellt. Dabei kann man so vorgehen, daß man beispielsweise nur Ethylenoxid oder Propylenoxid an einen zweiwertigen Alkohol, wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, anlagert oder man stellt Blockcopolymerisate her, indem man zunächst Ethylenoxid und danach Propylenoxid an einen zweiwertigen Alkohol addiert oder die Addition in umgekehrter Reihenfolge vornimmt. Bei der Herstellung der Polyalkylenglykole kann z.B. Propylenoxid ganz oder teilweise durch ein Butylenoxid ersetzt werden. Auch statistisch aufgebaute Polyalkylenoxide, die durch Anlagerung eines Mischgases von mindestens zwei Alkylenoxiden an einen zweiwertigen Alkohol erhältlich sind, können als Polyalkylenglykole bei der Herstellung der aliphatischen Blöcke (a) eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man als Polyalkylenglykole Ethylenglykol, Propylenglykol und Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

Geeignete aliphatische Dicarbonsäuren enthalten z.B. 2 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele hierfür sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Sie können entweder einzeln oder in Mischung, z.B. Gemische aus Oxalsäure und Bernsteinsäure oder aus Bernsteinsäure und Adipinsäure bei der Herstellung der aliphatischen Blöcke eingesetzt werden.

Die Herstellung der aliphatischen Blöcke der amphiphilen Polyester kann gegebenenfalls noch zusätzlich in Gegenwart von Monohydroxymonocarbonsäuren vorgenommen werden. Eine weitere Variante besteht darin, daß man Monohydroxymonocarbonsäuren anstelle der aliphatischen Dicarbonsäuren einsetzt. Bei den Monohydroxymonocarbonsäuren handelt es sich ebenfalls um aliphatische Carbonsäuren. Beispiele hierfür sind Glykolsäure, Milchsäure, ω-Hydroxystearinsäure und ω-Hydroxycapronsäure. Sie können einzeln oder in Mischung bei der Herstellung der aliphatischen Blöcke eingesetzt werden.

Die aliphatischen Blöcke werden vorzugsweise durch Polykondensation von Polyethylenglykol mit Bernsteinsäure oder Adipinsäure hergestellt. Bei dieser bevorzugten Variante kann die Polykondensation gegebenenfalls noch zusätzlich in Gegenwart von ω-Hydroxycapronsäure und/oder Milchsäure durchgeführt werden.

Der aromatische Block (b) der amphiphilen Polyester ist beispielsweise durch Polykondensation von aromatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen mehrwertigen Alkoholen erhältlich. Die Polykondensation wird nach den gleichen Verfahren durchgeführt, die auch zur Herstellung der aliphatischen Blöcke (a) angewendet werden. Die Molmassen (Gewichtsmittel) der aromatischen Blöcke (b) betragen üblicherweise ca. 192 bis 5 000, vorzugsweise ca. 384 bis 1 500.

Als aromatische Dicarbonsäuren kommen beispielsweise Terephthalsäure, Phthalsäure und Sulfoisophthalsäure in Betracht. Vorzugsweise setzt man Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäure ein. Die Dicarbonsäuren können gegebenenfalls auch in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Geeignete aliphatische mehrwertige Alkohole sind z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Pentandiole, Glycerin, Pentaerythrit, Oligoglycerine mit Molekulargewichten bis zu 363 sowie Additionsprodukte von 1 bis 5 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 mol der obengenannten mindestens zweiwertigen Alkohole. Beispiele für solche Additionsprodukte sind Ethylendiglykol und Propylendiglykol. Von Interesse sind auch die Additionsprodukte von 1 bis 4 mol Ethylenoxid an Pentaerythrit, Additionsprodukte von 1 bis 3 mol Ethylenoxid an 1 mol Glycerin, Additionsprodukte von 1 bis 3 mol Propylenoxid an 1 mol Glycerin und Additionsprodukte von 1 bis 5 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 mol Oligoglycerin mit 2 bis 5 einkondensierten Glycerineinheiten.

Bevorzugt eingesetzte mehrbasische Alkohole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol. Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Glycerin und Pentaerythrit. Man kann selbstverständlich auch Mischungen mehrwertiger Alkohole bei der Herstellung der aromatischen Blöcke (b) einsetzen.

Die amphiphilen Polyester haben Molmassen (Gewichtsmittel) von 1 500 bis 25 000, vorzugsweise von 2 500 bis 7 500. Das Verhältnis der Ester-Einheiten (a) : (b) beträgt in den amphiphilen Polyestern 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen amphiphilen Polyester können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man zunächst in einer ersten Reaktionsstufe einen aromatischen Block (b) synthetisiert, indem man z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat mit mehrwertigen Alkoholen oligomere Alkylenterephthalate mit Hydroxy-Endgruppen herstellt. Solche Polykondensate werden erhalten, wenn man bei der Kondensation der Ausgangsstoffe einen molaren Überschuß an OH-Gruppen aufweisenden Verbindungen, d.h. einem mehrwertigen Alkohol, einsetzt. Die so erhältlichen Vorkondensate werden dann in einer zweiten Reaktionsstufe mit einer aliphatischen Dicarbonsäure, einem Ester einer Dicarbonsäure oder einem Anhydrid einer Dicarbonsäure (falls die Dicarbonsäuren Anhydride bilden können), einem wasserlöslichen Polyalkylenglykol und gegebenenfalls einer Monohydroxycarbonsäure oder deren Ester zu den erfindungsgemäßen amphiphilen Polyestern umgesetzt.

Man kann die Reaktion in der ersten Stufe jedoch auch so führen, daß man z.B. ausgehend von Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat und mehrwertigen Alkoholen oligomere Alkylenterephthalate mit Carboxy-Endgruppen herstellt (molarer Überschuß von Carboxylgruppen bei der Polykondensation) und diese Vorkondensate dann in einer zweiten Reaktionsstufe mit mindestens einer Monohydroxymonocarbonsäure oder deren Ester zu einem Polyester umsetzt, der aus der einkondensierten Monohydroxycarbonsäure stammende Carboxy-Endgruppen aufweist, der anschließend mit einem Polyethylenglykol und gegebenenfalls einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Ester zu den amphiphilen Polyestern zur Reaktion gebracht wird.

Der Einsatz der Monohydroxycarbonsäure bei der Kondensation ist fakultativ. Das in der ersten Stufe erhältliche Carboxy-Endgruppen aufweisende Vorkondensat kann auch direkt mit mindestens einem Polyalkylenglykol und mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure umgesetzt werden.

Man kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen amphiphilen Polyester jedoch auch so vorgehen, daß man zu einem Carboxy-Endgruppen aufweisenden Vorkondensat aus beispielsweise Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat und einem mehrwertigen Alkohol mit einem separat davon hergestellten aliphatischen Block aus einem wasserlöslichen Veresterungsprodukt aus 1 mol eines Polyalkylenglykols und 2 mol einer Monohydroxycarbonsäure durch Veresterung verknüpft. Das Veresterungsprodukt kann gegebenenfalls zusätzlich noch mit mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure umgesetzt sein.

Eine weitere Verfahrensvariante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester besteht darin, daß man zunächst in einer ersten Reaktionsstufe aus mindestens einem Polyalkylenglykol und mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls mindestens einer Monohydroxyymonocarbonsäure ein Vorkondensat erzeugt und es in einer zweiten Reaktionsstufe mit einer Mischung aus mindestens einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren Ester zu den erfindungsgemäßen amphiphilen Polyestern kondensiert.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Blockstrukturen aufweisenden Polykondensate werden die Ausgangsstoffe in einem solchen Verhältnis eingesetzt, daß Polyester entstehen, bei denen das Gewichtsverhältnis der Ester-Einheiten (a) : (b) 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1 beträgt. Die amphiphilen Polyester werden als Zusatz zu Waschmitteln, anderen Waschmitteladditiven und Wäschenachbehandlungsmitteln eingesetzt. Sie fördern dabei in den Waschflotten die Ablösung von hydrophoben Anschmutzungen, insbesondere bei Textilien aus Polyestergewebe oder Polyestermischgeweben. Unter anderen Waschmitteladditiven sollen beispielsweise Wasserenthärter (z.B. Schichtsilikate, Polycarboxylate oder Phosphate) oder Bleichmittel verstanden werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester sind dann besonders wirksam, wenn das Gewebe bereits vor einer Anschmutzung damit gewaschen oder imprägniert worden ist.

Die erfindungsgemäßen Polyester können sowohl in pulverförmigen als auch in flüssigen Waschmittelformulierungen als Additiv enthalten sein. Die Einsatzmengen an Polyester betragen beispielsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung. Die amphiphilen Polyester werden vorzugsweise in phosphatfreien und in phosphatreduzierten Waschmitteln oder in Wäschenachbehandlungsmitteln, wie Weichspülern, verwendet. Phosphatreduzierte Waschmittel enthalten im allgemeinen weniger als 25 Gew.-% Phosphat.

Die erfindungsgemäßen Polyester sind in Wasser löslich oder können darin dispergiert werden. Sie können in Form einer wäßrigen Lösung, als Dispersion oder als Pulver bei der Herstellung von Waschmitteln eingesetzt werden. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen amphiphilen Polyester mit Blockstruktur ist die bessere biologische Abbaubarkeit im Vergleich zu Polyestern aus rein aromatischen Carbonsäuren bei sonst gleichem Aufbau.

Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical und Engn. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können der WO-A-90/13581 sowie Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63-160, entnommen werden. Die Waschmittel können gegebenenfalls noch ein Bleichmittel enthalten, z.B. Natriumperborat, das im Fall seines Einsatzes in Mengen bis zu 30 Gew.-% in der Waschmittelformulierung enthalten sein kann. Die Wasch- und Reinigungsmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Komplexbildner, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Bleichaktivatoren.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent. Die erfindungsemäßen Polymere werden durch die Bestimmung der OH-Zahl und der Säurezahl charakterisiert. Die Bestimmung dieser Kennzahlen erfolgte nach Standardmethoden, z.B. beschrieben bei E. Müller, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Band 14/2, S. 17/18.

Die Bestimmung der Molmassen erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (Lösemittel Tetrahydrofuran, Säulenmaterial PL-Gel - Hersteller: Polymer Laboratories, GB - Elutionsgeschwindigkeit 0,8 ml/min, Temperatur 35°C). Als Standard wurde engverteiltes Polystyrol verwendet. Detektion erfolgte mit UV-Detektor bei 254 nm.

Beispiele

Beispiel 1

In einer für die Durchführung von Polykondensationen geeigneten Apparatur, die beheizbar war, mit einem Rührer, einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre und einer Destillationsbrücke versehen war, wurden 600 g Polyethylenglykol einer Molmasse von 1 500 (Zahlenmittel) und 88,0 g Bernsteinsäureanhydrid vorgelegt und nach Zusatz von 0,86 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 0,86 g 50 %iger wäßriger phosphoriger Säure unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden auf eine Temperatur von 180°C erhitzt.

Zu diesem Vorprodukt wurden anschließend 127 g Ethylenglykol und 132,8 g Terephthalsäure gegeben und das Reaktionsgemisch im Stickstoffstrom stufenweise auf 245°C aufgeheizt. Über eine Kolonne wurde das bei der Polykondensation entstehende Wasser zusammen mit flüchtigen Anteilen abdestilliert. Nach einer Kondensationsdauer von 3 Stunden und von 4 Stunden wurden jeweils weitere 10 g Ethylenglykol zugegeben. Nach 5 Stunden wurde die Kolonne entfernt und soviel Wasser abdestilliert, bis das Polykondensat eine Säurezahl von 2 aufwies. Nach 8,5 stündiger Kondensation wurde überschüssiges Ethylenglykol im Vakuum abdestilliert und 1,5 Stunden bei 1 mbar und einer Temperatur von 245°C weiterkondensiert.

Man erhielt ein hellbeiges Festprodukt, das eine Molmasse (Gewichtsmittel) von 4100 hatte.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß 1,13 g para-Toluolsulfonsäure, 1,13 g phosphorige Säure (50 %ig), 186 g Ethylenglykol und 265,6 g Terephthalsäure eingesetzt wurden.

Man erhielt ein hellbeiges Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 17 800.

Beispiel 3

Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß 1,13 g para-Toluolsulfonsäure, 1,35 g phosphorige Säure (50 %ig), 260,4 g Ethylenglykol und 398,4 g Terephthalsäure eingesetzt wurden.

Man erhielt ein hellbeiges Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 14 700.

Beispiel 4

Das Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Kondensationsphase am Ende auf 1 Stunden verkürzt wurde.

Man erhielt ein hellbeiges Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 10 200.

Beispiel 5

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 750 g Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von 4 000 (Zahlenmittel), 41,3 g Bernsteinsäureanhydrid, 1,0 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1,0 g 50 %ige wäßrige phosphorige Säure gemischt und unter einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden bei einer Temperatur von 245°C kondensiert. Zu diesem Vorprodukt gab man dann 87,3 g Ethylenglykol und 124,5 g Terephthalsäure zu und kondensierte die Mischung bei der angegebenen Temperatur weiter, wobei man über eine Kolonne flüchtige Anteile abdestillierte. Nach einer Kondensationszeit von 5 Stunden wurde die Kolonne entfernt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Polykondensationsprodukt eine Säurezahl von 3,5 hatte. Nach einer Kondensationsdauer von 6 Stunden und von 8 Stunden fügte man jeweils weitere 10 g Ethylenglykol zu. Nach insgesamt 10,5 Stunden wurde das überschüssige Ethylenglykol abdestilliert und 1,5 Stunden bei 1 mbar und 245°C weiterkondensiert.

Man erhielt ein hellbeiges hartes Festprodukt, das eine Molmasse (Gewichtsmittel) von 8 400 hatte.

Beispiel 6

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 466,1 g Dimethylterephthalat, 429,0 g Ethylenglykol und 0,90 g Tetrabutyl-o-titanat bei 150 bis 180°C innerhalb 2 Stunden unter Abdestillieren von Methanol vorkondensiert und anschließend im Vakuum überschüssiges Ethylenglykol abdestilliert. Man entspannte mit Inertgas und setzte 900 g Polyethylenglykol der Molmasse 1 500 (Zahlenmittel) und 132 g Bernsteinsäureanhydrid zu und kondensierte zunächst bei Normaldruck unter stufenweiser Anhebung der Temperatur von 180°C auf 245°C. Ab einer Säurezahl von 23 wurde Vakuum angelegt und 4 Stunden bei 1 mbar auskondensiert.

Man erhielt ein hellbraunes Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 6 800.

Beispiel 7

Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß 600 g Polyethylenglykol der Molmasse 4 000 (Zahlenmittel) mit 33,0 g Bernsteinsäureanhydrid, 1,05 g para-Toluolsulfonsäure, 2,13 g phosphorige Säure (50 %ig), 169 g Ethylenglykol und 265,6 g Terephthalsäure kondensiert wurden.

Man erhielt ein hellbraunes Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 12 400.

Beispiel 8

Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß 600 g Polyethylenglykol der Molmasse 4 000 (Zahlenmittel) mit 33,0 g Bernsteinsäureanhydrid, 1,19 g para-Toluolsulfonsäure, 2,38 g phosphorige Säure (50 %ig), 192,6 g Ethylenglykol und 348,6 g Terephthalsäure kondensiert wurden.

Man erhielt ein hellbraunes Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 13 100.

Beispiel 9

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 600 g Polyethylenglykol vom Molekulargewicht 1 500 (Zahlenmittel), 128,6 g Adipinsäure, 1,39 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 1,39 g 50 %ige wäßrige phosphorige Säure gemischt und im Stickstoffstrom unter Abdestillieren des bei der Kondensation entstehenden Wassers 2 Stunden auf eine Temperatur von 180°C erhitzt. Zu diesem Vorprodukt gab man dann 160,4 g Ethylenglykol und 398,4 g Terephthalsäure und führte die Kondensation bei einer Temperatur von 245°C fort. Die flüchtigen Anteile wurden über eine Kolonne abdestilliert. Nach 5 Stunden entfernte man die Kolonne und kondensierte das Reaktionsgemisch unter Abdestillieren von Wasser solange, bis es eine Säurezahl von 3,5 hatte, wobei man nach 6 und nach 8 Stunden jeweils 10 g Diethylenglykol zugab. Nach einer Kondensationszeit von 10,5 Stunden wurde das überschüssige Diethylenglykol im Vakuum abdestilliert.

Man erhielt ein hellbeiges hartes Festprodukt, das eine Molmasse (Gewichtsmittel) von 9 700 hatte.

Beispiel 10

Beispiel 9 wurde wiederholt mit der Änderung, daß 1,18 g para-Toluolsulfonsäure, 1,18 g phosphorige Säure (50 %ig), 186 g Ethylenglykol und 265,6 g Terephthalsäure eingesetzt wurden.

Man erhielt ein farbloses Festprodukt mit eine Molmasse (Gewichtsmittel) von 4 300.

Beispiel 11

Beispiel 6 wurde wiederholt mit der Änderung, daß anstelle von Bernsteinsäureanhydrid 192,7 g Adipinsäure eingesetzt wurden.

Man erhielt ein hellbraunes Festprodukt mit einer Molmasse (Gewichtsmittel) von 8 400.

Die schmutzablösenden Eigenschaften der Polymeren wurden im Waschtest ermittelt. Hierzu wurde 3 mal vorgewaschen (Tabelle 1 enthält die Waschbedingungen) und die Remission (Meßgerät: Data color 2000) der Testgewebe bestimmt (R^1). Mit gebrauchtem Motoröl wurde angeschmutzt, 24 Stunden einwirken lassen und die Remission bestimmt (R^2). Danach wurde nochmals gewaschen und die Remission (R^3) gemessen. Die Schmutzablösung S in % wurde nach der Formel $S=(R^3-R^2)/(R^1-R^2)*100$ berechnet.

Tabelle 1: Waschbedingungen

Waschgerät	Launder-o-meter
Waschmittelflotte	250 ml
Waschmitteldosierung	6 g/l
Waschzeit	30 min
Waschtemperatur	60°C
Vorwaschzyklen	3
Prüfgewebe	10 g Baumwolle, 5 g Polyester/Baumwolle, 5 g Polyester
Anschmutzung	0,2 g gebrauchtes Motoröl auf Polyester

Die Tabelle 2 enthält die Zusammensetzung der verwendeten Testwaschmittel. Die in Tabelle 2 angegebenen Waschmittelformulierungen enthielten 1 % eines Polykondensates nach Beispiel 11.

Tabelle 2: Waschmittelformulierungen

Zusammensetzung %

Formulierung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alkylbenzolsulfonsäure	8,4	8,4	8,4	8,4	-	-	-	-	-	-
Fettalkoholsulfat ($C_{12}C_{14}$)	-	-	-	-	8,4	8,4	8,4	-	-	-
C_{13}/C_{15}-Oxoalkohol + 7 Ethylenoxid	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	13,5	13,5	13,5
Fettsäure, Na-salz	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Natriumcarbonat	14,0	-	-	-	14,0	-	-	14,0	-	-
Natriumperborat * 3 H_2O	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Natriummetasilikat * 5 H_2O	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Zeolith A	30,0	-	-	-	30,0	-	-	30,0	-	-
Natriumtripolyphosphat	-	40,0	-	-	-	40,0	-	-	40,0	-
Schichtsilikat (SKS6)	-	-	30,0	-	-	-	30,0	-	-	30,0
Amorphes Silikat (Portil® A)	-	-	-	30,0	-	-	-	-	-	-
Carboxymethylcellulose (60 %)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Sokalan® CP 5 [1]) (100 %)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
TAED [2])	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Na-sulfat	3,5	7,5	17,5	17,5	3,5	7,5	17,5	3,5	7,5	17,5

[1]) Copolymerisat aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure, Molekulargewicht 60 000.

[2]) Tetraacetylethylendiamin

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß in allen Fällen eine Schmutzentfernung (S) von über 80 % erfolgt, wenn Polymer eingesetzt wird.

Tabelle 3: Schmutzablösung

R^1 = 81 %

Beisp.	Vergl. beisp.	Formulierung	Polymer aus Beispiel 11	(R^2) angeschmutzt	(R^3) gewaschen	S (%)
	1	1	---	19,1	29,0	16,0
12		1	1 Gew.-%	19,5	73,6	88,0
	2	2	---	19,6	24,4	7,8
13		2	1 Gew.-%	19,3	71,3	84,3
	3	3	---	19,4	26,4	11,4
14		3	1 Gew.-%	19,4	74,6	89,6
	4	4	---	18,9	27,4	13,7
15		4	1 Gew.-%	19,7	73,6	87,9
	5	5	---	19,6	33,1	22,0
16		5	1 Gew.-%	19,3	74,3	89,1
	6	6	---	19,2	23,3	6,6
17		6	1 Gew.-%	18,9	70,9	83,7
	7	7	---	19,1	33,6	23,4
18		7	1 Gew.-%	19,0	73,8	88,4
	8	8	---	19,1	44,6	41,2
19		8	1 Gew.-%	18,9	78,6	96,1
	9	9	---	18,8	35,2	26,4
20		9	1 Gew.-%	18,9	78,4	95,8
	10	10	---	19,0	44,3	40,8
21		10	1 Gew.-%	21,0	79,2	97,0

Die Wirksamkeit von Polymeren wurde auch in einem Markenwaschmittel geprüft. Hierzu wurde Persil® color der Firma Henkel KGaA verwendet. Die Prüfbedingungen wurden entsprechend den Angaben in Tabelle 1 gewählt. Tabelle 4 enthält die jeweils getesteten amphiphilen Blockcopolyester sowie die Ergebnisse für die Schmutzentfernung. Die Mengen Polymer beziehen sich auf die eingesetzte Menge Waschmittel.

Die Waschergebnisse in Tabelle 4 zeigen, daß mit den nach den Beispielen 1 bis 11 hergestellten Polymeren die Schmutzentfernung deutlich verbessert wird.

Tabelle 4: Schmutzentfernung in einem Markenwaschmittel

Beispiel	Blockpolyester hergestellt nach Beispiel	S (%) ohne Polymer	S (%) mit 1 % Polymer
22	1	34	79
23	2	34	91
24	3	36	86
25	4	39	69
26	5	36	85
27	6	39	77
28	7	42	60
29	8	42	90
30	9	42	64
31	10	42	90
32	11	42	92

Patentansprüche

1. Amphiphile Polyester, dadurch gekennzeichnet, daß sie Blöcke aus

 (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und

 (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen

 enthalten und Molmassen von 1 500 bis 25 000 haben.

2. Amphiphile Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Ester-Einheiten (a) : (b) 5 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung der amphiphilen Polyester nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst durch Polykondensation

 (a) aliphatische Polyester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7 500 mit aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und anschließend in dem so erhaltenen aliphatischen Polyester

 (b) aromatische Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen

 herstellt, die Reihenfolge der Polykondensation umkehrt oder oligomere aromatische Polyester (b) mit oligomeren aliphatischen Polyestern (a) kondensiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) 3 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

5. Verwendung der amphiphilen Polyester nach Anspruch 1 oder 2 als Zusatz zu Waschmitteln, anderen Waschmitteladditiven und Wäschenachbehandlungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G63/66 C08G63/668 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 310 512 (G. M. CURTICE) 21 March 1967 see claims 1-11	1,2
A	EP,A,0 110 267 (CASELLA AG) 13 June 1984 see claims 1-11	1,2
A	US,A,3 083 187 (STUART ET AL.) 26 March 1963 see claims 1-4	1,2
A	EP,A,0 241 984 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 21 October 1987 cited in the application see claims 1-10	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 April 1995	03. 05. 95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Decocker, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3310512	21-03-67	NONE		
EP-A-110267	13-06-84	DE-A-	3244011	30-05-84
		DE-A-	3373912	05-11-87
		JP-A-	59105021	18-06-84
		US-A-	4463165	31-07-84
US-A-3083187	26-03-63	NONE		
EP-A-241984	21-10-87	US-A-	4713194	15-12-87
		CA-A-	1281031	05-03-91
		DE-D-	3789327	21-04-94
		DE-T-	3789327	11-08-94
		FI-B-	91769	29-04-94
		JP-A-	63002954	07-01-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00300

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G63/66 C08G63/668 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 310 512 (G. M. CURTICE) 21.März 1967 siehe Ansprüche 1-11	1,2
A	EP,A,0 110 267 (CASELLA AG) 13.Juni 1984 siehe Ansprüche 1-11	1,2
A	US,A,3 083 187 (STUART ET AL.) 26.März 1963 siehe Ansprüche 1-4	1,2
A	EP,A,0 241 984 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 21.Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-10	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12.April 1995	03. 05. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Decocker, L

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00300

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-3310512	21-03-67	KEINE		
EP-A-110267	13-06-84	DE-A-	3244011	30-05-84
		DE-A-	3373912	05-11-87
		JP-A-	59105021	18-06-84
		US-A-	4463165	31-07-84
US-A-3083187	26-03-63	KEINE		
EP-A-241984	21-10-87	US-A-	4713194	15-12-87
		CA-A-	1281031	05-03-91
		DE-D-	3789327	21-04-94
		DE-T-	3789327	11-08-94
		FI-B-	91769	29-04-94
		JP-A-	63002954	07-01-88